

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-348763

(43)Date of publication of application : 15.12.2000

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

(21)Application number : 11-160211

(71)Applicant : TOMIYAMA PURE CHEMICAL  
INDUSTRIES LTD

(22)Date of filing : 07.06.1999

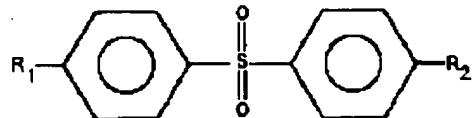
(72)Inventor : SUZUKI EMI  
WATANUKI YUSUKE  
ROKKAKU TAKAHIRO  
KOJIMA TETSUO  
UEDA SADAQ  
NAKANO MINORU

## (54) NONAQUEOUS ELECTROLYTIC SOLUTION FOR SECONDARY BATTERY

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To restrain the decomposition of an electrolytic solution and to prevent the swelling of a battery due to the production of carbonic acid gas or the like by including specific phenyl sulfone or its derivative in a nonaqueous electrolytic solution usable for a secondary battery having a negative electrode formed of a carbon material capable of doping and dedoping Li and containing a nonaqueous solvent and a Li compound as an electrolyte.

**SOLUTION:** This nonaqueous electrolytic solution for a secondary battery contains phenyl sulfone expressed by the formula or its derivative (in the formula, R1 and R2 each are a hydrogen atom, alkyl group or halogen group and may be the same or different). Preferably, the concentration of the phenyl sulfone or the derivative is 0.1–10 wt.% in the nonaqueous electrolytic solution. Thereby, the charge-discharge characteristic of the electrolytic solution in a Li secondary battery containing a nonaqueous solvent can be improved so that the charge-discharge cycle characteristic thereof can be improved. Additionally, the nonaqueous solvent can be used which is considered to be hard to use for a secondary battery having a negative electrode formed of a carbon material because of causing decomposition.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

000日本特許庁 (JP)

○○公開特許公報 (A)

01)登録番号

特許2000-348763

(P2000 348763/A)

(4)公開日 平成12年12月15日 (2000.12.15)

05)登記番号  
H01N 10/40

06) 1.1)

P T  
H01Y 10/40

A 5 H029

審査請求 六竹洋一 桑原義之助 U.I. (会社)

(2)出願人登記番号 H02441-10071

07)出願人 020040253

富山県高岡市内

北陸地方選択日本特許事務所 〒930-0066

(2)代理人登記番号 下平12年6月7日 (1998.6.7)

07)受取人

松本 江兵

富山県高岡市山水町3-11-1 富山城

111 高岡市立山山水町3-11-1 富山城

07)著手日 07/06/1998

07)実用新案登記番号 〒930-0066

07)実用新案登記番号 〒930-0066

07)代理人登記番号 H02441-10071

07)代理人登記番号 H02441-10071

07)代理人登記番号 H02441-10071

07)代理人登記番号 H02441-10071

最外観に似く

C-4)【文書の名前】 二次電池用非水溶液

#### ④【要約】

【構成】 Liのドープおよび脱ドープが可能な炭素材料よりなる負極を有してなる二次電池に使用でき、非水溶液と、電解質としてリチウム化合物を含む二次電池用非水電解液において、フェニルスルホン又はその誘導体を含有してなる二次電池用非水電解液。

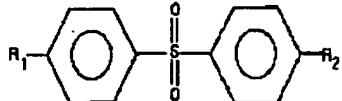
【効果】 電解液の分解を抑制して、炭酸ガスやオレフインガスの生成による電池の内圧の上昇による電池の膨れを防止し、又、非水溶媒を含むリチウム二次電池における電解液の充放電特性を向上させ、その充放電サイクル特性を改善することができ、更には、炭素材料よりも負極の二次電池では、分解が起り、使い難いとされているような非水溶媒を使用できるようにすることができます。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Liのドープおよび脱ドープが可能な炭素材料よりもなる負極を有してなる二次電池に使用でき、非水溶媒と、電解質としてリチウム化合物を含む二次電

池用非水電解液において、次の式1で表されるフェニルスルホン又はその誘導体

【式1】



【但し、上記式中のR1及びR2は、水素原子、アルキル基又はハロゲン基であり、同一でも、異なっていてもよい。】を含有してなることを特徴とする二次電池用非水電解液。

【請求項2】 二次電池用非水電解液中の請求項1に記載のフェニルスルホン又はその誘導体の濃度が0.1~1.0重量%であることを特徴とする、請求項1に記載の二次電池用非水電解液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、二次電池用非水電解液の改良技術に関し、特に、炭素材料よりもなる負極を有してなる二次電池における非水溶媒系のリチウム化合物を電解質として含有する二次電池用非水電解液の改良技術に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、カメラ一体型ビデオテープレコーダ(VTR)、携帯電話、ラップトップコンピュータ等の新しいポータブル電源として、特に、従来のニッケル-カドミウム(Ni-Cd)二次電池や鉛二次電池に比べて軽量且つ高エネルギー密度のリチウム二次電池が注目されている。リチウム二次電池の構成例は、負極にLiのドープおよび脱ドープが可能な炭素材料を用い、リチウムを負極活性物質として用いている。

【0003】従来より、リチウム二次電池の非水電解液の電解質としては、LiPF<sub>6</sub>等が、また、非水溶媒としては、炭酸フロブレン(PC)、炭酸エチレン(E C)、炭酸ジメチル(DMC)、炭酸エチルメチル(M EC)、炭酸ジエチル(DEC)、アーブチロラクトン(GBL)、酢酸エチル(EA)、プロピオン酸メチル(MPR)、1,2-ジメトキシエタン(DME)、2-メチルテトラヒドロフラン(2-MeTHF)等が用いられている。

【0004】しかしながら、リチウム二次電池における

負極活性物質であるリチウムは、反応性に富み、上記電解質との間で反応を起こし、その反応生成物が電極表面に被膜となって付着し、その被膜が電池特性に大きく影響を与えている。又、非水溶媒における炭酸エステル類は、リチウムと反応してイオン伝導性を有する炭酸塩の被膜を生成する為、電池内部抵抗の増加等の電池特性に及ぼす悪影響は少なく、さらに、この被膜が負極表面の保護膜となり、電池の保存特性等を良好にしているので、従来より炭素材料よりもなる負極のリチウム二次電池用非水電解液の主成分となっているが、当該炭酸エステル類の中には、比較的に融点が高く、また、粘性率が高いという欠点のあるものも存在し、又、炭酸ジメチル(DMC)あるいは炭酸ジエチル(DEC)等の直鎖状の炭酸エステル類は、導電率が低く、電解液容積とした時の電解液の導電率が小さく、高出力な二次電池として要求される充分な急速充電特性あるいは低温放電特性が得られなかっただりするという難点がある。さらに、炭酸エステル類は、二次電池の充電放電時あるいは高温下での保存中に、分解により炭酸ガスやオレフィンガスを生成する為、内圧が上昇し、電池が膨れるという問題もあつた。

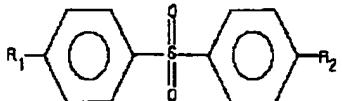
【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、かかる従来技術の有する欠点を解消できる技術を提供することを目的としたものである。本発明の前記ならびにそのほかの目的と新規な特徴は、本明細書の記述および添付図面からも明らかになるであろう。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、Liのドープおよび脱ドープが可能な炭素材料よりもなる負極を有してなる二次電池に使用でき、非水溶媒と、電解質としてリチウム化合物を含む二次電池用非水電解液において、次の式1で表されるフェニルスルホン又はその誘導体

【式1】



【但し、上記式中のR1及びR2は、水素原子、アルキル基又はハロゲン基であり、同一でも、異なっていてもよい。】、を含有してなることを特徴とする二次電池用非水電解液に係るものである。又、その好ましい実施試験として、当該二次電池用非水電解液における前記フェニルスルホン又はその誘導体の濃度が0.1~10重量%であることを特徴とする二次電池用非水電解液に係るものである。

#### 【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳説に説明する。  
【0008】本発明によれば炭酸エチル類にかかわらず各種の非水溶媒を使用することができる。本発明において使用される非水溶媒としては、例えば、炭酸プロピレン(PC)、炭酸エチレン(EC)、炭酸ジメチル(DMC)、炭酸エチルメチル(MEC)、炭酸ジエチル(DEC)、ヤーブチロラクトン(GLB)、酢酸エチル(EA)、プロピオン酸メチル(MPR)、プロピオン酸エチル(EPR)、1,2-ジメトキシエタン(DME)、1,2-ジエトキシエタン(DEE)、2-メチルテトラヒドロフラン(2-MeTHF)、テトラヒドロフラン(THF)、スルホラン(SL)、メチルスルホラン(MeSL)等從来より二次電池用非水電解液において用いられているような各種の溶媒を使用することができ、これらは二種以上を混合して用いてもよい。

【0009】本発明の二次電池用非水電解液においては、電解質としてリチウム化合物を使用する。これにより、本電解質はリチウム二次電池の電解液として特に有用となる。このようなリチウム化合物としては、従来のリチウム二次電池において用いられているものを使用することができる。例えば、LiClO<sub>4</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiPF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、LiC(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>等を使用できる。電解質であるリチウム化合物の二次電池用非水電解液中の濃度は、導電率の点から0.1~3.0mol/Lである。好ましくは0.3~2.0mol/Lであるとよい。

【0010】本発明においては式1におけるR1及びR2が共に水素原子のフェニルスルホンの他、R1及びR2がアルキル基やハロゲン基の誘導体をも使用することができる。当該アルキル基の例にはメチル基、エチル基等が挙げられる。又、ハロゲン基の例には、クロル基、ブロモ基等が挙げられる。式1におけるR1及びR2は、共に水素原子、アルキル基またはハロゲン基であってもよいし、例えば、一方がアルキル基で他方が水素原子のように、相互に異なっていてもよい。

【0011】上記フェニルスルホン又はその誘導体の非水電解液中の濃度は、0.1~10重量%好ましくは0.5~5重量%であることが望ましい。0.1重量%未満では、高温保存下における非水電解液の分解による

ガス発生の抑制効果、また、充放電特性等の改善効果が充分でなく、一方、10重量%を超えて、当該効果が飽和し、逆に電池容量が低下する傾向にある。

【0012】本発明の二次電池用非水電解液は、例えば、非水溶媒を指揮しながら、その中に電解質としてリチウム化合物を添加して溶解させ、上記フェニルスルホン又はその誘導体を添加して溶解させることにより製造することができる。

【0013】本発明の二次電池用非水電解液は、リチウム化合物を電解質とする種々の二次電池に通用できる。Liのドープおよび脱ドープが可能な炭素材料よりも負極を有してなる二次電池にも適用することができる。上記Liのドープおよび脱ドープは、例えば、リチウム金属、リチウム合金またはリチウムイオンにより行なうことができる。ここで、リチウム合金としては、リチウム-アルミニウム合金を例示することができる。負極を構成する炭素材料には、例えば、熱分解炭素類、コーカス類(ピッチャーコークス、ニードルコークス、石油コークス等)、グラファイト類、有機高分子化合物組成体(フェノール樹脂、フラン樹脂等を適当な温度で焼成し炭素化したもの)、炭素繊維、活性炭等が挙げられる。当該炭素材料は、墨鉛化したものでも、その炭素-炭素間の相間距離が3.4Å(オングストローム)以下のものでもよい。

【0014】一方、正極は、充放電が可能な種々の材料から形成することができる。例えば、LiCoO<sub>2</sub>、LiNiO<sub>2</sub>、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、LiMnO<sub>2</sub>などのLi<sub>x</sub>M<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(ここで、Mは一種以上の遷移金属であり、xは電池の充放電状況によって異なり、通常0.05≤x≤1.20である)で表される、リチウムと一種以上の遷移金属との複合酸化物や、FeS<sub>2</sub>、TiS<sub>2</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、MoO<sub>3</sub>、M<sub>2</sub>S<sub>2</sub>などの遷移元素のカルコゲナイトあるいはポリアセチレン、ポリビロール等のポリマー等を使用することができる。

【0015】本発明の二次電池用非水電解液を使用した二次電池の形状については特に限定されることはなく、ボタン型、円筒型、角型、コイン型等の種々の形状にすることができる。

#### 【0016】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて更に説明する。

【0017】実施例1. 当該実施例で用いた非水電解液  
二次電池は、正極と負極とセパレーターと非水電解液とボタン型電池容器と正極側集電体と負極側集電体とガスケットとを有してなるもので、上記正極として、LiCoO<sub>2</sub>を正極活性物質とする合剂をペレット状に加工成形したた成形品を使用し、また、負極として、黒鉛を負極活性物質担体とした合剂をペレット状に加工成形した成形品を使用した。また、非水電解液には、炭酸エチレン(EC)と炭酸ジエチル(DEC)との混合溶液(容量比

2:3)に、LiPF<sub>6</sub>からなる電解質を濃度1mol/Lリットルにて含有させ、さらに、フェニルスルホンを1重量%含有してなる溶浴を使用した。更に、上記セパレータにはポリプロピレン製の不織布よりなるセパレータを用い、正極側電極はステンレス鋼により構成し、一方、負極側電極はニッケルエキスパンドメタルにより構成し、さらに、上記電池容器はステンレス鋼より構成し、その正極缶と負極缶をポリプロピレンのガスケットにより固定した。以上のようにして作製した電池について、充放電サイクル特性を調べた。尚、充電は定電流法とし、上限電圧を4.2V、定電流での電流密度を0.5Cに設定し、放電は、電流密度を0.5Cに設定し、終止電圧は2.7Vとした。通常充放電は25°Cで50サイクル実施した、50サイクルでの電池容量の比較から評価した。

【0018】実施例2、実施例1における非水電解液5を炭酸エチレン(EC)と炭酸ジメチル(DMC)との混合溶媒(容量比1:1)とし、また、フェニルスルホンの添加量を3重量%とした以外は、上記実施例1と同様にしてボタン型電池を作製し、実施例1と同様の条件下で、充放電サイクル特性を調べた。

【0019】比較例1、実施例1においてフェニルスルホンを添加しなかった以外は、上記実施例1と同様にしてボタン型電池を作製し、実施例1と同様の条件下で、充放電サイクル特性を調べた。

【0020】比較例2、実施例2において、フェニルスルホンを添加しなかった以外は、実施例2と同様にしてボタン型電池を作製し、実施例1と同様の条件下で、充放電サイクル特性を調べた。

【0021】以上の結果を、図1に示す。

【0022】図1に示すように、フェニルスルホンを添加した電解液(実施例1、2)は、50サイクルの放電

容量において、当該通常充放電時、低温放電時及び高温放電時の電池容量の全てにおいて、当該フェニルスルホンを加えなかった電解液(比較例1、比較例2)に比較して、電池容量サイクル劣化が見られず、効果があることが判る。

【0023】以上本発明者によってなされた発明を実施例にもとづき具体的に説明したが、本発明は上記実施例に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で種々変更可能であることはいうまでもない。例えば、上記実施例では、電池の形状はボタン型で説明を行なったが、これに限定されるものではなく、他の角型、円筒型、コイン型等であっても同様の効果を得ることが出来る。

【0024】

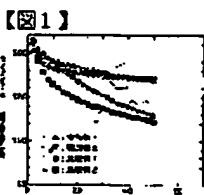
【発明の効果】本願において開示される発明のうち代表的なものによって得られる効果を簡単に説明すれば、下記のとおりである。すなわち、本発明によれば、電解液の分解を抑制して、炭酸ガスやオレフィンガスの生成による電池の内圧の上昇による電池の膨れを防止し、又、非水溶媒を含むリチウム二次電池における電解液の充放電特性を向上させ、その充放電サイクル特性を改善することができ、更には、炭素材料よりなる負極の二次電池では、分解が危惧され、使い難いとされているような非水溶媒を使用できるようになることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明の作用効果を説明するグラフである。

#### 【符号の説明】

- 1…実施例1
- 2…実施例2
- 3…比較例1
- 4…比較例2



フロントページの続き

(2) 連絡者 六角 隆広

埼玉県富士見市水谷東3-1-1 富山漆  
品工業株式会社志木工場内

(2) 連絡者 小島 哲雄

埼玉県富士見市水谷東3-1-1 富山漆  
品工業株式会社志木工場内

(2) 連絡者 上田 定夫

埼玉県富士見市水谷東3-1-1 富山漆  
品工業株式会社志木工場内

(2) 連絡者 中野 稔

埼玉県富士見市水谷東3-1-1 富山漆  
品工業株式会社志木工場内

F ターム(参考) 50BA0A0A0A0A02403

A05K0A0D07A12

A02A0A0A0A05007

B02B0B0B0E0H01

H01